

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 414 182 A1**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

① Anmeldenummer: 90115907.9

③ Int. Cl. 5: G01N 33/18

② Anmeldetag: 20.08.90

⑩ Priorität: 23.08.89 DE 8910097 U

D-5170 Jülich(DE)

⑬ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.02.91 Patentblatt 91/09

⑦ Erfinder: Tappe, Wolfgang

Johannestrasse 32

D-5170 Jülich(DE)

⑭ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK FR GB LI NL SE

Erfinder: Keusen, Heinrich, Dr.

Lindenstrasse 1658

⑮ Anmelder: Forschungszentrum Jülich GmbH
Postfach 1913, Wilhelm-Johnen-Strasse

D-2725 Hemslingen(DE)

⑯ Vorrichtung zur Bestimmung der biochemischen Sauerstoffverbrauchsrate und deren Verwendung.

⑰ Eine Vorrichtung zur Bestimmung der biochemischen Sauerstoffverbrauchsrate umfaßt ein Reaktionsgefäß (1) für die Aufnahme von Mikroorganismen und Substratflüssigkeit, das über einen CO₂-Absorber (14) mit einem Sauerstofferzeuger (2) und einem Druckindikator (3) verbunden ist und ein Registriergerät für die in der abgesperrten Strecke Reaktionsgefäß - CO₂-Absorber - Sauerstofferzeuger - Druckindikator erzeugten Sauerstoffmengen. Zusätzlich ist eine Sauerstoffmeßsonde (5) im Reaktionsgefäß (1) vorgesehen, zur Ermittlung des Gelöstsauerstoffs in demselben, sowie ein mit der Meßsonde (5) verbundene Meß- und Steuerrechner (23) als Registriergerät, der über die zeitliche Gelöstsauerstoffänderung insbesondere nach der Formel

$$BSR = \frac{BSV(t_{x1}) - BSV(t_0)}{t_{x1} - t_0} - \frac{O_2(t_{x2}) - O_2(t_0)}{t_{x2} - t_0}$$

korrigierte Sauerstoffverbrauchsrate angibt. Eine solche Vorrichtung ist besonders geeignet für die Steuerung der Substratzufuhr bei biochemischen Prozessen, sowie zur Ermittlung von Hemmstoffen in Abwasserreinigungsanlagen nach einer Normabwassermischtechnik.

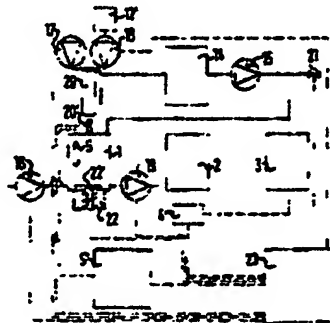


FIG. 1

EP 0 414 182 A1

EP 0 414 182 A1

VORRICHTUNG ZUR BESTIMMUNG DER BIOCHEMISCHEN SAUERSTOFFVERBRAUCHSRATE U. DEREN VERWENDUNG

Die Erfindung bezieht sich auf eine Vorrichtung zur Bestimmung der biochemischen Sauerstoffverbrauchsrate mit einem Reaktionsgefäß mit Einrichtungen zur Einführung von Mikroorganismen sowie von Substratflüssigkeit, das über einen CO₂-Absorber mit einem elektrolytischen Sauerstofferzeuger und einem Druckindikator verbunden ist und einem Registriergerät für die in der abgesperrten Strecke Reaktionsgefäß

5 - CO₂-Absorber - Sauerstofferzeuger - Druckindikator erzeugten Sauerstoffmengen.

Die biochemische Sauerstoffverbrauchsrate eines Systems aus Mikroorganismen und Substrat, wie insbesondere Bakteriensuspension und Nährlösung gibt einen Anhalt für die Aktivität der Mikroorganismen einerseits und (bei bekannten Mikroorganismen bekannter Konzentration) auf den Gehalt an biologisch abbaubaren Inhaltsstoffen. Sie dient insbesondere im Bereich der aeroben Abwasserreinigung zur Ermittlung

10 der Belebtschlammaktivität sowie der Höhe der Belastung des zu reinigenden Abwassers.

Bekannt ist das deutsche Einheitsverfahren (DEV 1988) zur Bestimmung der "Sauerstoffverbrauchsrate" als Parameter für die Aktivität von Belebtschlämmen. Bei diesem Verfahren wird ein synthetisches Abwasser zu einer Belebtschlammprobe hinzugegeben, die anschließend 30 Minuten belüftet wird. Danach wird in einem geschlossenen, blasenfrei gefüllten Gefäß die Abnahme der Konzentration des gelösten

15 Sauerstoffes mit einer Sauerstoffsonde gemessen. Aus der Abnahmegeschwindigkeit wird die "Sauerstoffverbrauchsrate" berechnet.

Bei dieser Bestimmung steht nur der gelöste Sauerstoff zur Verfügung (der sich sehr schnell erschöpft), so daß nur eine recht globale Kurzzeit-Aktivitätsermittlung resultiert. Ferner erscheint die Festsetzung einer 30 minütigen Vorbelüftungszeit sehr willkürlich. Einflüsse wie Substratmangel oder Herabsetzung

20 der Aktivität durch Hemmstoffe können mit diesem Verfahren nur ungenügend berücksichtigt werden.

Im Gegensatz zu diesem Verfahren bieten manometrische Verfahren nach Warburg, wie sie z. B. in modifizierter Form mit dem Sapromaten® der Fa. Voith durchgeführt werden, die Möglichkeit, den biochemischen Sauerstoffverbrauch nicht nur über eine kurze Zeitspanne zu erfassen, sondern den Verlauf über einen längeren Zeitraum zu verfolgen. Dieses Gerät (Sapromat®) wird hauptsächlich zur Messung

25 des biochemischen Sauerstoffverbrauches nach 5 Tagen (BSB₅) eingesetzt.

Zu einer Meßeinheit des Sapromaten® gehören je ein Reaktionsgefäß, ein Sauerstofferzeuger und ein Druckindikator, die durch Kunststoffschläuche miteinander verbunden und in einem temperierten Wasserbad untergebracht sind. Dieses geschlossene Meßsystem ist unabhängig von Luftdruckschwankungen. Die zu untersuchende Probe wird im Reaktionsgefäß durch einen Magnetrührer umgewälzt, so daß die zum

30 Abbau der Abwasserlaststoffe erforderliche Sauerstoffmenge aus dem darüberliegenden Gasraum in das Substrat eindringen kann. Durch den Gaswechsel (O₂-Eintrag, CO₂-Produktion mit anschließender CO₂-Absorption) entsteht ein Unterdruck, woraufhin der Druckindikator anspricht und über einen Schaltverstärker die Sauerstofferzeugung bis zum Druckausgleich in Tätigkeit setzt. Der für die Sauerstofferzeugung aufgewandte Elektrolysestrom wird dabei in jedem Meßzeitpunkt als Maß für die von der Biomasse

35 verbrauchte Sauerstoffmenge genommen.

Dieses für die Langzeituntersuchungen brauchbare Gerät ist jedoch für die kontinuierliche Bestimmung der biochemischen Sauerstoffverbrauchsrate über einen kurzen Zeitraum von z. B. 1 Stunde weniger geeignet.

Ziel der Erfindung ist daher ein diesbezüglich verbessertes Gerät.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung der eingangs genannten Art ist zu diesem Zweck gekennzeichnet durch eine Sauerstoffmeßsonde im Reaktionsgefäß zur Ermittlung des Gelöstsauerstoffs in demselben und einen mit der Meßsonde verbundenen Meß- und Steuerungsrechner als Registriergerät, der über die zeitliche Gelöstsauerstoffänderung korrigierte Sauerstoffverbrauchsdaten angibt.

Es wurde nämlich festgestellt, daß die mit dem Sapromaten® ermittelte Sauerstoffverbrauchsrate bei

45 Kurzzeitmessungen und insbesondere hoher Aktivität der Mikroorganismen nicht dem wahren Wert entspricht, da der Gelöstsauerstoff im Reaktionsgefäß ein Defizit gegenüber dem Sättigungswert bei Druckausgleich aufweist. Aus diesem Grunde wird erfindungsgemäß neben dem elektrolytisch ermittelten Wert der Sauerstoffverbrauchsrate der Gelöstsauerstoff in der Reaktionsflüssigkeit überwacht und seine zeitliche Änderung als Korrekturglied bei der Feststellung des wahren Sauerstoffverbrauchswerts berücksichtigt.

Vorzugsweise wird zusätzlich für eine fortlaufende Gasumwälzung in dem geschlossenen Kreis vom Reaktionsgefäß über den CO₂-Absorber, die Druckmeßzelle und die Elektrolysezelle zum Reaktionsgefäß zurück gesorgt, wofür insbesondere eine Schlauchpumpe oder eine Membranpumpe vorgesehen wird. (In diesem Kreis sind vorzugsweise auch Einrichtungen für die Einschleusung von Substratlösung bzw. Abwasser oder Normnährlösung einbezogen.)

50

EP 0 414 182 A1

Durch diese Gasumwälzung wird das O₂-Konzentrationsgefälle von der Elektrolysezelle zum Reaktionsgefäß abgebaut und das Sauerstoffdefizit im Reaktionsgefäß gemindert. Schließlich wird durch den Gaskreis auch die CO₂-Absorption aus der Gasphase durch kontinuierliches Hindurchleiten des Gasstroms durch eine CO₂-Absorberstrecke beschleunigt, so daß Meßfehler durch verzögerte CO₂-Absorption vermindert sind. Für die CO₂-Absorption eignet sich bekanntlich Natronkalk, jedoch wären auf Carbonatpuffersysteme (z. B. Carbonat/Bicarbonat-Mischungen) brauchbar.

Der Eintrag von Sauerstoff in die Flüssigkeit des Reaktionsgefäßes hängt schließlich von der Aktivität des Rührers in diesem Gefäß ab: vorzugsweise wird daher eine vom O₂-Defizit abhängende Steuerung der Rührgeschwindigkeit mittels des in der Apparatur vorhandenen Meß- und Steuerungsrechners vorgesehen.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels unter Bezugnahme auf die angefügten Zeichnungen näher erläutert.

Es zeigen schematisch:

Figur 1 Eine erfindungsgemäße Vorrichtung im Blockschaltbild;

Figure 2 das Reaktionsgefäß der Vorrichtung von Figur 1 in vergrößerter Form;

Figur 3 eine Labor-Ausführung der erfindungsgemäßen Vorrichtung und

Figur 4 u. 5 BSR-Kurven, die mit einem solchen Gerät erhalten wurden.

Gemäß Figur 1 ist bei der erfindungsgemäßen Vorrichtung analog zum Sapromaten® ein Reaktionsgefäß 1, ein Sauerstoffherzeuger 2, eine Druckmeßzelle 3 und ein Meß- und Steuergerät 4 vorgesehen sowie eine in der Figur nicht gezeigte Thermostatisierung, z.B. mittels eines Wasserbades.

Das Reaktionsgefäß 1 ist gegenüber dem des Sapromaten® abgewandelt und umfaßt typischerweise: eine O₂-Meßsonde 5 zur fortlaufenden Überwachung des Gelöstsauerstoffs sowie Anschlüsse 6, 7 und 8 für den Zulauf von Mikroorganismensuspension (6), von Abwasser- bzw. Substratlösung (7) sowie den Gasstrom (8) der Gasumwälzung mit Gasausgang 9. Über den Anschluß 10 werden Abwasser/Mikroorganismensuspension abgelassen. Ein weiterer Anschluß 11 in Verbindung mit einem Vorratsgefäß 12 für Normnährlösung mit Absperrventil 13 dient der weiter unten angegebenen Ermittlung der Anwesenheit von Hemmstoffen.

Typischerweise ist das Reaktionsgefäß zylindrisch und hat z. B. ein Volumen von 300 ml. Die O₂-Meßsonde ist über Flansche gasdicht eingebracht. Eine weitere Durchführung kann für eine pH-Meßsonde vorgesehen sein.

Die Befüllung und Entleerung erfolgt vorzugsweise zentralgesteuert über entsprechende Pumpen.

In Abwandlung des Sapromaten®, bei dem die CO₂-Absorption im oberen Bereich des Reaktionsgefäßes angeordnet ist, befindet sich ein CO₂-Absorber 14 in dem von der Gasförderpumpe 15 (Förderleistung z. B. 100 ml/min) angetriebenen Gaskreis für die Gasumwälzung. Figur 1 zeigt ferner Förderpumpen 16, 17, 18 (z. B. Schlauchpumpen mit einer Förderleistung von etwa 200 ml/min, computergeregelte Förderzeit bzw. -menge) für die Zufuhr von Mikroorganismen, Abwasser und Nährlösung sowie 19 für die Entnahme von Mikroorganismen/Abwasser aus dem Reaktionsgefäß 1. Mit 20 ist ein Abwasservorratsbehälter (von z. B. 70 ml) mit Absperrventil 20' (z. B. Magnetventil) bezeichnet. Der Behälter 20 ist in den Gaskreis einbezogen, so daß aus 20 druckfrei im geschlossenen System Abwasser (über 17) oder Normnährlösung (über 18 mit zugehörigem Vorratsgefäß 12') in das Reaktionsgefäß 1 abgefüllt werden kann. Alternativ zur Einschleusung von Normnährlösung über die Pumpe 18 kann auch, wie in Figur 2 angedeutet, ein unmittelbar angeschlossenes Vorratsgefäß 12 für Normnährlösung vorgesehen sein, das dann zur Entlüftung in den Gaskreis integriert wird.

21 ist ein computergesteuertes Druckausgleichsventil und 22, 22' ein vom Rechner gesteuerter Magnetrührer für das Gefäß 1 (mit konstanter, einstellbarer Drehzahl von z. B. 150, 200, 250 Upm oder elektronischer Drehzahlregelung). Der zentrale Meß- und Steuerungsrechner 23 (z. B. ein Hybrid-Recorder der Fa. Chessell) dient neben der Ventil- und Pumpensteuerung der Meßwertverarbeitung:

Er empfängt dafür die von der O₂-Meßsonde mit Meßverstärker und Signalausgang (T₉₀ < 30 sec.; T₉₀ = Zeitspanne bis zum Erreichen von 90 % des Endwertes bei einer raschen Änderung der O₂-Konzentration) herkommenden Signale für die Gelöstsauerstoffkonzentration sowie die vom Meß- und Steuergerät der Elektrolysezelle abgegebenen BSV-Werte (jeweils in mg/l) und berechnet danach die biochemische Sauerstoffverbrauchsrate (BSR) nach der Formel:

$$BSR = \frac{BSV(t_{x1}) - BSV(t_0)}{t_{x1} - t_0} - \frac{O_2(t_{x2}) - O_2(t_0)}{t_{x2} - t_0}$$

EP 0 414 182 A1

Für die Differenzierung der BSV-Werte wird die Zeitspanne Δt durch aufeinanderfolgende Einschaltzeitpunkte (oder Ausschaltzeitpunkte) bestimmt. Zur Differenzierung der O_2 -Werte ist in der Regel Δt (BSV) $> \Delta t$ (O_2) $> 0,1$ min zu wählen. Der Meß- und Steuerrechner zeichnet dann die BSR-Kurve aus.

Bei der vorstehend beschriebenen Vorrichtung erfolgt die Messung und Regelung in folgender Weise:

6 Zu Beginn der Messung wird der Vorratsbehälter 20 mit Abwasser und/oder Nährlösung und das Reaktionsgefäß 1 mit der Mikroorganismensuspension befüllt. Während des Befüllungsvorganges ist das Druckausgleichsventil 21 geöffnet und das Absperrventil des Vorratsbehälters 20 geschlossen. Die Flüssigkeitsvolumina sind je nach den Anforderungen frei wählbar, lediglich die Summe beider Volumina muß bekannt sein. Sie geht in die Umrechnung des volumenbezogenen, elektrolytisch produzierten Sauerstoffs
10 (BSV) ein. Die Meß- und Steuereinheit 4 berechnet den BSV auf der Grundlage von 250 ml Probenvolumen. (Bei entsprechender Programmierung von 23 kann 4 entfallen.) Weicht das Probenvolumen V_x von dem Sollvolumen V_o ab, sind die Meßwerte mit dem Faktor V_x/V_o zu multiplizieren.

Nach dem Befüllungsvorgang wird das Druckausgleichsventil 21 geschlossen. In einer "Angleichphase" wird die Probe zwecks Temperaturangleichs und Einstellung des CO_2/O_2 -Gleichgewichtes für eine Zeit-
15 spanne von mindestens 5 Minuten gerührt. Die Rührgeschwindigkeit wird auf einen empirisch festgelegten Wert von z. B. 150 UpM eingestellt. Die Steuer- und Recheneinheit 23 zeichnet kontinuierlich die O_2 - und BSV-Werte auf und berechnet die BSR-Werte. Während der Angleichphase wird die Rührgeschwindigkeit so eingestellt, daß die O_2 -Konzentration mit einer Rate von z. B. 1 mg $O_2/(1 \times \text{min})$ ansteigt. Sobald ein Schwellenwert von z. B. 6 mg/l erreicht ist, wird die Rührgeschwindigkeit auf den aktuellen Wert festgesetzt.

20 Die Angleichphase wird nach Ablauf der festgeschriebenen Zeitspanne (z. B. 5 min) oder dann beendet, wenn über einen Zeitraum von z. B. einer Minute die O_2 - und BSR-Werte konstante Werte (± 10 % vom Mittelwert) anzeigen. Sind beide Bedingungen erfüllt, öffnet sich das Absperrventil 20' und entläßt die Flüssigkeit in das Reaktionsgefäß 1. Typischerweise sinkt die O_2 -Konzentration nach der Flüssigkeitszugabe auf Werte < 5 mg O_2/l . Sollte der Wert unter 1 mg/l sinken, ist die Rührgeschwindigkeit zu erhöhen (z.
25 B. stufenweise um jeweils 20 %), um eine Sauerstoffunterversorgung zu vermeiden. Werden O_2 -Minima von > 5 mg/l gemessen, kann ggf. die Rührgeschwindigkeit verringert werden (z. B. 20 %). Dies ist insbesondere dann notwendig, wenn die Elektrolysezelle 2 über einen längeren Zeitraum (> 2 min) permanent O_2 produziert. Das ist zu vermeiden, da es zu einem Minderernd führt.

Werden trotz permanenter O_2 -Nachlieferung O_2 -Konzentrationen < 1 mg/l gemessen, ist die Meßkapazi-
30 tät des Systems überschritten. Die Messung wird dann beendet und ggf. wiederholt, wobei die Abwasser-
menge verringert und/oder die Mikroorganismenkonzentration verdünnt und/oder die Stromstärke der Elektrolysezelle erhöht wird.

Im Normalfall wird die Messung nach einem definierten Zeitraum (z. B. 1 h) oder nach Absinken der Aktivität unter einen Sollwert abgeschlossen. Als Sollwert kann beispielsweise eine 10 minütige Zeitspanne
35 definiert werden, in der BSR-Werte gemessen werden, die höchstens 10 % über den vor Substratzugabe gemessenen BSR-Werten liegen.

Nach Beendigung der Messung wird das Druckausgleichsventil geöffnet. Je nach Anforderungen wird ein neuer Abwasserschub in den Vorratsbehälter (Absperrventil geschlossen) gefördert und die Messung mit der gleichen Mikroorganismensuspension wiederholt. Andernfalls wird das
40 Abwasser/Mikroorganismengemisch insgesamt aus dem Probengefäß gefördert.

Eine einfache Laborvariante der oben beschriebenen Vorrichtung wird in Fig. 3 gezeigt. Entgegen der in Fig. 1 beschriebenen automatischen Befüllung und Entleerung des Reaktionsgefäßes mittels ansteuerbarer Absperrventile und Pumpen erfolgen diese Vorgänge hierbei manuell. Meßprinzip, Reaktionsgefäß und CO_2 -Absorption entsprechen Fig. 1.

45 Das Reaktionsgefäß 1 wird mittels Magnetrührer 22 durchmischt. Der Druckindikator 3 löst bei Druckabfall die Sauerstoffproduktion durch den Sauerstoffzeuger 2 aus. Die produzierte Sauerstoffmenge wird durch das Registriergerät 24 aufgezeichnet und kontinuierlich dem Rechner 25 zugeführt. Die im Reaktionsgefäß 1 befindliche Sauerstoffelektrode 5 leitet dem Rechner 25 über den Meßverstärker 26 die aktuelle Sauerstoffkonzentration in der Probenlösung zu, deren zeitliche Änderung das Korrekturglied bei
50 der Feststellung des wahren Sauerstoffverbrauchswertes darstellt.

Mittels der durch die Spannungsquelle 27 gespeisten Vakuumpumpe 28 wird eine fortlaufende Gasumwälzung in dem geschlossenen Kreis vom Reaktionsgefäß über den CO_2 -Absorber 14, die Druckmeßzelle 3 und den Sauerstoffzeuger (Elektrolysezelle) 2 zum Reaktionsgefäß 1 zurück gesorgt. Die Einschleusung von Substratlösung bzw. Normnährlösung erfolgt über das Septum 29.

55 Die beschriebene Vorrichtung eignet sich insbesondere für die Steuerung der Substratzufuhr bei biotechnologischen Prozessen in Abhängigkeit von der Sauerstoffzehrung.

Für Untersuchungen von Hemmstoffen ist die serielle Messung der Aktivität der Testorganismen nach Zugabe einer Nährlösung und die anschließende Untersuchung einer Mischung aus Nährlösung und

EP 0 414 182 A1

hemmstoffenthaltendem Abwasser vorgesehen. Zu diesem Zweck wird in der ersten Meßphase die Nährlösung in den Vorratsbehälter gefördert und die Aktivität der Mikroorganismen nach Zugabe der Nährlösung untersucht ("Normalaktivität"). Nach Abschluß der ersten Meßphase wird außer der Nährlösung auch das hemmstoffhaltige Abwasser in den Vorratsbehälter gefördert und die Messung wiederholt. Die Meßwerte der zweiten Meßphase werden mit den Werten der ersten Phase verglichen. Bei Anwesenheit von Hemmstoffen im Abwasser wird der Erwartungswert nach Zugabe von Abwasser nicht erreicht, woraus auf die Hemmwirkung geschlossen werden kann. Besonders empfindlich reagieren bei der Hemmstoffprüfung Nitrifikanten.

Ein typischer Verlauf solcher BSR-Kurven ist in Figur 4 und Figur 5 wiedergegebenen, die anhand von mit Modellabwasser gefütterten Belebtschlammproben erhalten wurden:

Die vor der Substratzugabe (S) gemessenen Werte entsprechen dem Grundsauerstoffverbrauch des "ausgehungerten" Belebtschlammes. Nach Substratzugabe steigt die Sauerstoffverbrauchsrate an und erreicht nach einer Dauer von ca. 30 Minuten (Zehrungsphase) wieder die Grundrate. Während der anschließenden "Hungerphase" ändern sich diese Werte nicht. Die Fläche unterhalb der Kurve während der Zehrungsphase ist charakteristisch für die Abwasserbelastung und die aktuelle Aktivität der Mikroorganismen.

Es können dabei Phasen verschieden hoher Aktivitäten unterschieden werden. Insbesondere ist die Nitrifikationsphase anhand dieser Meßkurve deutlich erkennbar ("Nitrifikationsplateau"). In Figur 5 wird exemplarisch der Einfluß eines Hemmstoffes (Dimethyldisulfid) auf die Atmungsaktivität dargestellt. Insbesondere die Nitrifikanten reagieren sensitiv auf diesen Hemmstoff. Das im Modellabwasser enthaltene Ammonium wird infolge gehemmter Nitrifikation nicht mehr in gleicher Weise wie in dem in Figur 4 dargestellten Versuch oxidiert (kein "Nitrifikationsplateau").

25 Ansprüche

1. Vorrichtung zur Bestimmung der biochemischen Sauerstoffverbrauchsrate mit einem Reaktionsgefäß (1) mit Einrichtungen zur Einführung von Mikroorganismen sowie von Substratflüssigkeit, das über einen CO₂-Absorber (14) mit einem elektrolytischen Sauerstoffzeuger (2) und einem Druckindikator (3) verbunden ist und einem Registriergerät für die in der abgesperrten Strecke Reaktionsgefäß - CO₂-Absorber - Sauerstoffzeuger - Druckindikator erzeugten Sauerstoffmengen,

gekennzeichnet durch

eine Sauerstoffmeßsonde (5) im Reaktionsgefäß (1) zur Ermittlung des Gelöstsauerstoffs in demselben und einen mit der Meßsonde verbundenen Meß- und Steuerungsrechner (23) als Registriergerät, der über die zeitliche Gelöstsauerstoffänderung korrigierte Sauerstoffverbrauchsrate angibt.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1,

gekennzeichnet durch

einen Meß- und Steuerungsrechner (23), der fortlaufend die biochemische Sauerstoffverbrauchsrate (BSR) nach der Formel

$$BSR = \frac{BSV(t_{x1}) - BSV(t_0)}{t_{x1} - t_0} - \frac{O_2(t_{x2}) - O_2(t_0)}{t_{x2} - t_0}$$

ermittelt und registriert.

3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2,

gekennzeichnet durch

eine Gasumwälzung im Leitungskreis Reaktionsgefäß (1) - CO₂-Absorber (14) - Druckmeßzelle (3) - Elektrolysezelle (2) - Reaktionsgefäß (1).

4. Vorrichtung nach Anspruch 3,

gekennzeichnet durch

eine Schlauchpumpe (15) im Leitungskreis zur Gasumwälzung.

5. Vorrichtung nach einem der vorangehenden Ansprüche,

gekennzeichnet durch

eine Natronkalk enthaltende Leitungsstrecke, insbesondere in Form einer Waschflasche als CO₂-Absorber (14).

EP 0 414 182 A1

comprising

a gas circulation in the line circuit consisting of the reaction vessel (1) - CO₂ absorber (14) - pressure measuring cell (3) - electrolysis cell (2) - reaction vessel (1).

4. The apparatus of claim 3,

comprising

a hose pump (15) in the line circuit for the gas circulation.

5. The apparatus of one of the preceding claims,

comprising

a line section containing soda lime, in particular in the form of a washing bottle, as CO₂ absorber (14).

EP 0 414 182 A1

6. Vorrichtung nach einem der vorangehenden Ansprüche,
gekennzeichnet durch
Einrichtungen (18, 20 bzw. 11 - 13) für die Einschleusung von Normnährlösung in das Reaktionsgefäß (1)
für die Durchführung von Hemmstofftests.

5 7. Vorrichtung nach einem der vorangehenden Ansprüche,
gekennzeichnet durch
eine vom Sauerstoffdefizit abhängige Drehzahlsteuerung für den im Reaktionsgefäß (1) vorgesehenen
Rührer (22, 22').

8. Verwendung der Vorrichtung nach einem der vorangehenden Ansprüche,
10 für die Steuerung der Substratzufuhr bei biotechnologischen Prozessen in Abhängigkeit von der Sauerstoff-
zehrung.

9. Verwendung der Vorrichtung nach einem der vorangehenden Ansprüche,
zur Ermittlung von Hemmstoffen in Abwasserreinigungsanlagen einer Normabwassermischtechnik.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EP 0 414 182 A1

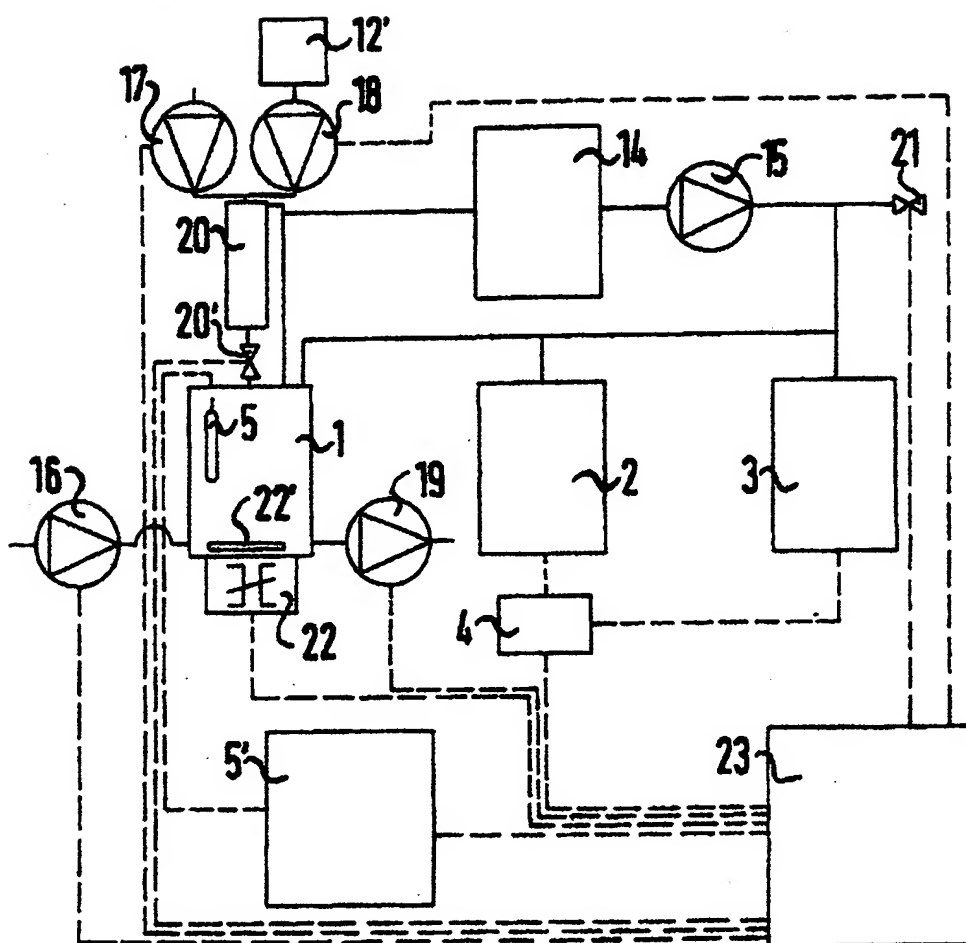


FIG. 1

EP 0 414 182 A1

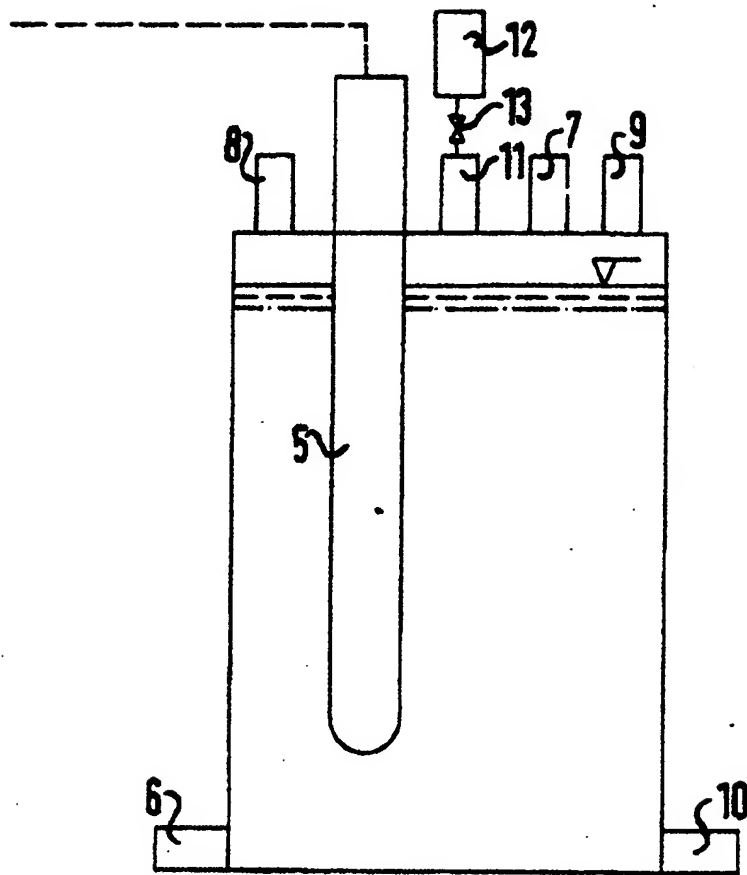


FIG 2

EP 0 414 182 A1

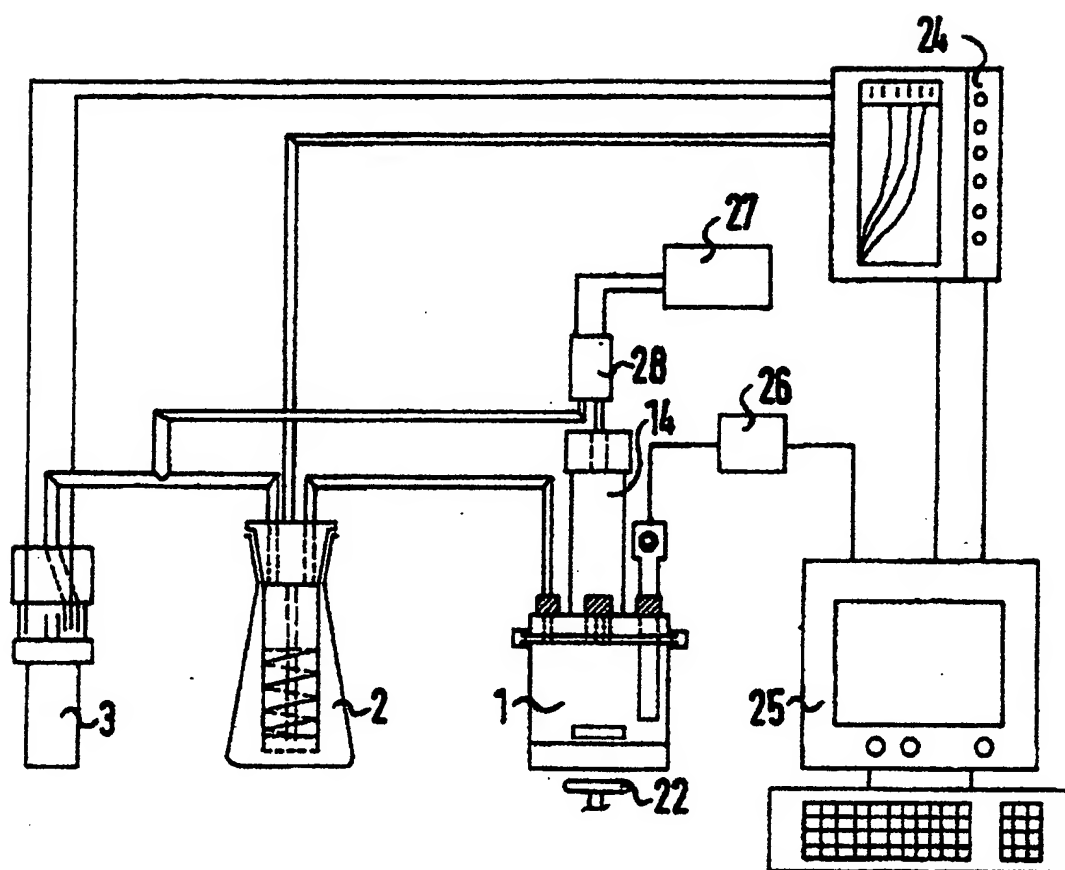


FIG. 3

EP 0 414 182 A1

FIG. 4

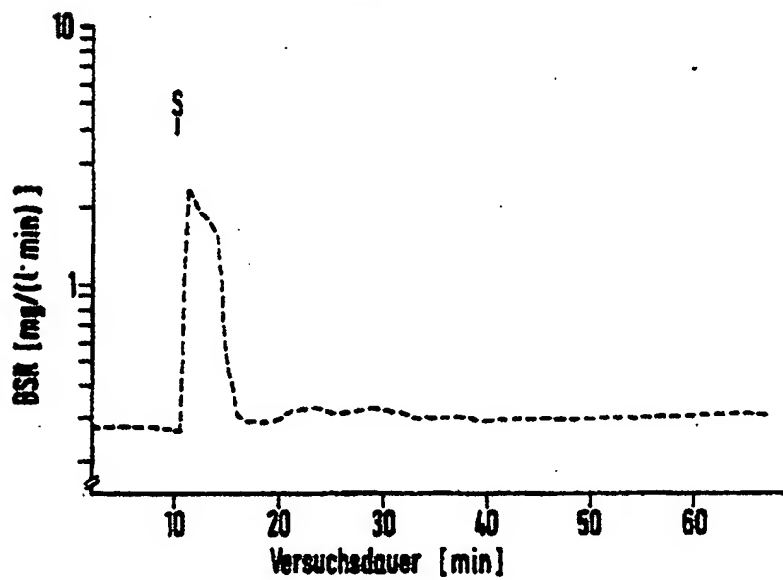
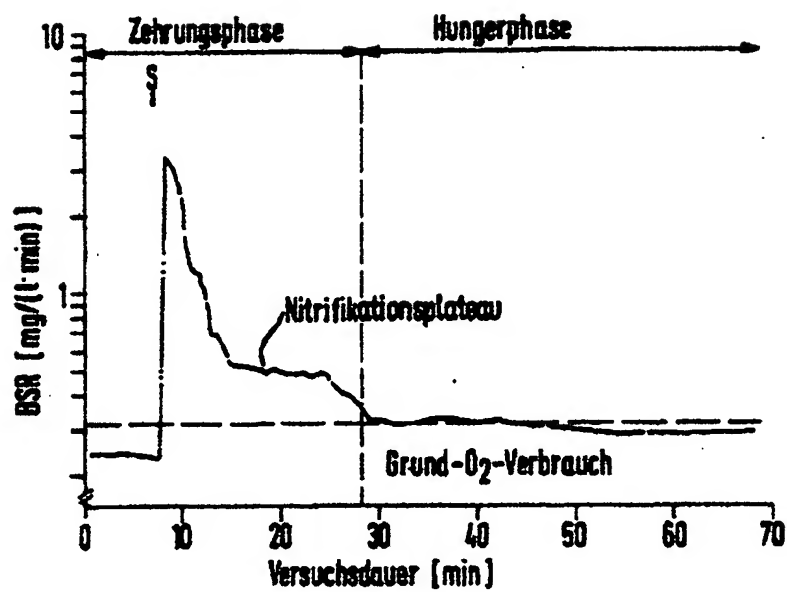


FIG. 5



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 11 5907

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	DE-A-2 163 612 (J. MUSKAT) " Abbildungen 1,2 "	1	G 01 N 33/18
A	DE-A-2 952 343 (H. FUCHS) " Abbildungen 1,2 "	1	
A	DE-A-3 128 439 (B. SEYDLER) " Abbildung 1 "	1	
A	US-A-3 810 738 (L.W. FLEISCHMANN) " Abbildung "	1	
A	FR-A-2 598 834 (D.W. SMITH) " Titelseite "	1	
A	FR-A-2 418 201 (J.M. VOITH) " Abbildung 1 "	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			G 01 N
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 16 November 90	Prüfer DUCHATELLIER M.A.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		E: älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	



European Patent Office

[Bar code]

Publication number: **0 414 182 A1**

EUROPEAN PATENT APPLICATION

Application number: 90115907.9

Int. Cl.⁵: G01N 33/18

Application date: 08/20/90

Priority: 08/23/89 DE 8910097 U

D-5170 Juelich (DE)

Date of publication of the application:
02/27/91 Patent 91/09

Inventor: Tappe, Wolfgang
Johannestrasse 32
D-5170 Juelich (DE)

Contract countries named:
AT BE CH DE DK FR GB LI NL SE

Inventor: Kausan, Heinrich, Dr.
Lindenstrasse 1668
D-2725 Hemslingen (DE)

Applicant: Forschungszentrum Juelich GmbH
P.O. Box 1913, Wilhelm-Johnen-Strasse

Apparatus for Determining the Biochemical Oxygen Consumption [°] Rate and Its Use

An apparatus for determining the biochemical oxygen consumption rate comprises a reaction vessel (1) for the absorption of microorganisms and liquid substrate, which is connected via a CO₂ absorber (14) to an oxygen generator (2) and a pressure indicator (3), and a recorder for the oxygen quantities generated in the locked section consisting of reaction vessel - CO₂ absorber - oxygen generator - pressure indicator. In addition, an oxygen measuring probe (5) is provided in the reaction vessel (1) in order to determine the dissolved oxygen contained in it, as well as a measurement and control computer (23) that functions as a recorder, which indicates the corrected oxygen consumption rates via the dissolved oxygen change over time according to the formula

$$BSA = \frac{BSV(t_{x1}) - BSV(t_o)}{t_{x1} - t_o} - \frac{C_2(t_{x2}) - O_2(t_o)}{t_{x2} - t_o}$$

An apparatus such as this is particularly suited for the control of the substance supply in biochemical processes, as well as for the determination of inhibitory substances in wastewater purification plants utilizing a standard water mixing technology.

APPARATUS FOR DETERMINING THE BIOCHEMICAL OXYGEN CONSUMPTION RATE AND ITS USE

The invention concerns an apparatus for determining the biochemical oxygen consumption rate having a reaction vessel with devices for introducing microorganisms as well as liquid substrate, which is connected via a CO₂ absorber to an electrolytic oxygen generator, and a pressure indicator and a recorder for the oxygen quantities generated in the locked section consisting of reaction vessel - CO₂ absorber - oxygen generator - pressure indicator.

The biochemical oxygen consumption rates of a system of microorganisms and substrate, such as in particular a bacteria suspension and culture medium provides an indication of the activity of the microorganisms, on the one hand, and (in known microorganisms having a known concentration) of the content of biodegradable contained substances. It serves in particular within the field of aerobic wastewater purification for determining the activated sludge activity as well as the extent of the load of the wastewater to be purified.

The German Unified Process (DEV 1988) for determining the "oxygen consumption rate" as parameter for the activity of activated sludge is known. In this process, a synthetic wastewater is added to an activated sludge sample, which is then aerated for 30 minutes. The reduction of the concentration of dissolved oxygen is then determined in a closed bubble-free filled vessel with an oxygen probe. The "oxygen consumption rate" is calculated based on the reduction speed.

Only the dissolved oxygen (which is very rapidly exhausted) is available for this determination, so that only a very global short-term activity determination is obtained. The stipulation of a 30 minute pre-aeration time is also very arbitrary. Influences such as substrate deficiency or reduction of the activity through inhibitory substances cannot be sufficiently taken into consideration with this process.

In contrast to this process, the manometric processes according to Warburg, such as those carried out, for example, in modified form with Sapromaten® of the Voith Company, offer the possibility of recording the biochemical oxygen consumption not only over a short period of time, but to follow its course over a long period of time. This device (Sapromat®) is mainly used for measuring the biochemical oxygen consumption after 5 days (BSB₅).

To a measuring unit of Sapromaten® belong respectively a reaction vessel, an oxygen generator, and a pressure indicator, which are connected to each other by means of plastic hoses and are accommodated in a tempered water bath. This closed measuring system is independent from air pressure fluctuations. The sample to be analyzed is circulated in the reaction vessel by means of a magnetic stirrer, so that the oxygen quantities required for the degradation of the substances of the wastewater load can penetrate into the substrate from the gas chamber located above it. By means of the gas exchange (O₂ insertion, CO₂ production with additional CO₂ absorption) is produced a vacuum, whereupon the pressure indicator responds, and the oxygen generation is activated until a pressure equalization is achieved by means of a switching amplifier. The electrolysis flow utilized for the oxygen generation is taken at each measuring time as a measure of the oxygen quantity consumed by the biomass.

This device, which can be used for long-term analyses, is however less suited for the continuous determination of biochemical oxygen consumption rates over a short period of time of, for example, 1 hour:

It is therefore an object of the invention to provide an improved device.

The apparatus of the kind described above according to the invention is characterized for this purpose by an oxygen measuring probe in the reaction vessel for determining the dissolved oxygen in it and a measurement and control computer connected to the measuring probe that functions as a recorder, which indicates corrected oxygen consumption rates via the dissolved oxygen change over time.

It was namely determined that the oxygen consumption rates determined with the Sapromaten® with short-term measurements and particularly high activity of the microorganisms does not correspond to the actual value, since the dissolved oxygen in the reaction vessel has a deficit with respect to the saturation value in the pressure equalization. For this reason, aside from the electrolytically determined value of the oxygen consumption rate, also the dissolved oxygen in the reaction vessel fluid is monitored, and its change over time is taken into consideration as correction element for the determination of the actual oxygen consumption value.

In addition, a continuous gas circulation from the reaction vessel and back to the reaction vessel is provided within the closed circuit via the CO₂ absorber, the pressure measuring cell, and the electrolysis cell, for which

EP 0 414 182 A1

purpose in particular a hose pump or a membrane pump is provided. (Within this circuit are preferably also incorporated arrangements for the infiltration of substrate solution or wastewater or standard culture medium).

The O_2 concentration drop from the electrolyte cell toward the reaction vessel can be reduced and the oxygen deficit in the reaction vessel can be alleviated by means of this gas circulation. Finally, the CO_2 absorption from the gaseous phase is also accelerated throughout the gas circuit by continuously guiding through it a gas flow over a CO_2 absorber section, so that measuring errors can be reduced by means of a delayed CO_2 absorption. Soda lime is known to be suitable for the CO_2 absorption, but carbonate buffer systems (for example, carbonate/bicarbonate mixtures) would also be useful.

The introduction of oxygen into the fluid of the reaction vessel depends, finally, from the activity of the stirrer in this vessel; a control of the stirring speed that depends from the O_2 deficit and is carried out by means of a measurement and control computer that is present in the apparatus is preferably provided for this reason.

The invention will be described in the following based on an exemplary embodiment with reference to the enclosed drawings.

In the drawings:

Figure 1 shows a circuit diagram of an apparatus according to the invention;

Figure 2 shows an enlarged view of the reaction vessel of the apparatus of Figure 1;

Figure 3 shows a laboratory embodiment of the apparatus according to the invention; and

Figures 4 and 5 show BSR curves obtained with such a device.

According to Figure 1, a reaction vessel 1, an oxygen generator 2, a pressure measuring cell 3, and a measurement and control device 4, as well as a thermostatzation, for example, by means of a water bath, which is not shown in the figure, are provided in the apparatus according to the invention similarly as in the Sapromaten®.

The reaction vessel 1 is modified with respect to the Sapromaten® and typically comprises an O_2 measuring probe 5 for continuously monitoring the dissolved oxygen, as well as connections 6, 7 and 8 for supplying microorganism suspension (6), wastewater or substrate solution (7), as well as a gas flow (8) to the gas circulation with gas outlet 9. Wastewater/microorganism suspension is discharged via the connection 10. A further connection 11 that communicates with a reservoir 12 for standard culture medium with check valve 13 serves for determining the presence of inhibitory substances as indicated below.

The reaction vessel is typically cylindrical and has a volume of, for example, 300 ml. The O_2 measuring probe is introduced in a gas-tight manner via flange. A further lead-through for a pH measuring probe can be provided.

The filling and emptying is preferably carried out by means of a central control via corresponding pumps.

In a modification of the Sapromaten®, in which the CO_2 absorption is arranged in the upper region of the reaction vessel, a CO_2 absorber 14 is located in the gas circuit for gas circulation, which is driven by the gas feed pump 15 (delivery rate, for example, 100 ml/min). Figure 1 shows also feed pumps 16, 17, 18 (for example, hose pumps with a delivery rate of about 200 ml/min, computer-controlled transport time) for supplying microorganisms, wastewater, and standard culture medium and also 19 for extracting microorganisms/wastewater from the reaction vessel 1. With reference numeral 20 is identified a wastewater reservoir (of, for example, 70 ml) with a check valve 20' (for example, magnetic valve). The reservoir 20 is incorporated into the gas circuit, so that wastewater can be filled without pressure (via 17) into the closed system, and standard culture can be filled (via 18 with the corresponding reservoir 12) into the reaction vessel 1. As an alternative to the infiltration of standard culture medium via the pump 18, a directly connected reservoir 12 can be provided for the standard culture medium, as shown in Figure 2, which is then integrated into the gas circuit for deaeration.

Reference numeral 21 identifies a computer-controlled pressure equalizing valve and 22, 22' identify a magnetic stirrer for the vessel 1 controlled by the computer (with a constant adjustable speed of, for example, 150, 200, or 250 rpm or an electronic speed control). The central measurement and control computer 23 (for example, a hybrid recorder of the Chessell Company) serves, besides for valve and pump control, also for measuring value processing:

For this purpose, it receives the signal for the dissolved oxygen concentration originating from the O_2 measuring probe with measuring amplifier and signal output ($T_{30} < 30$ seconds; T_{90} = time span until 90% of the end value is reached during a fast change of the O_2 concentration), as well as the BSV values (respectively in mg/l) emitted by the measurement and control device of the electrolysis cell, and calculates thereafter the biochemical

EP 0 414 182 A1

oxygen consumption rate (BSR) in accordance with the formula:

$$BSA = \frac{BSV(t_{x1}) - BSV(t_o)}{t_{x1} - t_o} - \frac{C_2(t_{x2}) - O_2(t_o)}{t_{x2} - t_o}$$

EP 0 414 182 A1

The time span Δt is determined by means of the successive switch-on points (or switch-off points) for the differentiation of the BSV values. In order to differentiate the O_2 values should be selected, as a rule, $\Delta t (BSV) > \Delta t (O_2) > 0.1 \text{ min}$. The measurement and control computer displays then the BSR curve.

In the previously described apparatus, the measurement and control is carried out as follows:

At the beginning of the measurement, the reservoir 20 is filled with wastewater and/or culture medium and the reaction vessel 1 is filled with the microorganism suspension. During the filling procedure, the pressure equalizing valve 21 is opened and the check valve 20' of the reservoir is closed. The liquid volumes can be freely selected depending on the requirement; merely the sum of both volumes must be known. It is incorporated into the conversion of the volume-related electrolytically produced oxygen (BSV). A measurement and control unit 4 calculates the BSV on the basis of 250 ml of sample volume. (With a corresponding programming of 23, 4 can be omitted). If the sample volume V_x deviates from the desired volume V_o , the measured values should be multiplied by a factor V_x/V_o .

After the filling procedure, the pressure equalizing valve 21 is closed. In an "equalization phase," the sample is stirred for a time span of at least 5 minutes for the purpose of a temperature equalization and an adjustment of the CO_2/O_2 equilibrium. The stirring speed is adjusted to an empirically specified value of, for example, 150 rpm. The measurement and control computer 23 continuously displays the O_2 and BSV values and calculates the BSR value. During the equalization phase, the stirring speed is adjusted in such a way that the O_2 concentration increases with a rate of, for example, 1 mg of O_2 (1 x min). As soon as a threshold value of, for example, 6 mg/l is reached, the stirring speed is fixed at the current value.

The equalization phase is ended after the stipulated time span (for example, 5 minutes) has run out or when the O_2 and BSR values display constant values ($\pm 10\%$ of the average value) over a time period of, for example, one minute. If both conditions are fulfilled, the check valve 20' opens and the liquid is released into the reaction vessel 1. The O_2 concentration usually drops to values of $< 5 \text{ mg of } O_2/l$ after liquid is added. If the value drops below 1 mg/l, the stirring speed should be increased (for example, by progressive stages of 20%, respectively) in order to prevent an oxygen undersupply. If O_2 minima of $> 5 \text{ mg/l}$ are measured, the stirring speed can be reduced, if required (for example, 20%). This is particularly necessary if the electrolysis cell 2 produces O_2 permanently over a long period of time ($> 2 \text{ min}$). This should be avoided, since it leads to a minimum result [**].

If concentrations of $O_2 < 1 \text{ mg/l}$ are measured despite the permanent additional supply of O_2 , the measuring capacity of the system is exceeded. The measurement is then concluded and if required repeated, whereupon the wastewater quantity is reduced, and/or the microorganisms concentration is diluted and/or the power of the electrolysis cell is increased.

In the normal case, the measurement is concluded after a defined time period (for example, 1 hour) or after the activity is reduced to below a desired value. As desired value can be defined, for example, a 10-minute time span during which the BSR values are measured, which are at the most 10% over the BSR values measured before adding the substrate.

After completing the measurement, the pressure equalization valve is opened. Depending on the requirements, a new wastewater batch is discharged into the reservoir (check valve closed) and the measurement is repeated with the same microorganism suspension. Otherwise, the wastewater/microorganism mixture is discharged in its entirety from the sample vessel.

A simple laboratory variation of the above-described apparatus is shown in Fig. 3. In contrast with the automatic filling and emptying of the reaction vessel by means of the controllable check valves and pumps described in Fig. 1, these processes are carried out manually. The measuring principle, reaction vessel, and CO_2 absorption correspond to Fig. 1.

The reaction vessel 1 is thoroughly mixed by means of a magnetic stirrer 22. The pressure indicator 3 triggers the oxygen production by means of the oxygen generator 2 when there is a pressure drop. The produced oxygen quantity is recorded by means of the recorder 24 and is continuously fed by means of the computer 25. The oxygen electrode 5 located in the reaction vessel 1 supplies the computer 25 via the measuring amplifier with the current oxygen concentration in the sample solution, whose periodic change represents the correction element in the determination of the real oxygen consumption value.

A continuous gas circulation in the closed circuit from the reaction vessel via the CO₂ absorber 14, the pressure measuring cell 3, and the oxygen generator (electrolysis cell) 2 back to the reaction vessel 1 is ensured by means of the vacuum pump 28 supplied from the voltage source 27. The infiltration of the substrate solution or the standard culture solution is carried out via the septum 29.

The described apparatus is suitable in particular for controlling the substrate supply in biotechnological processes in dependence upon the oxygen supply.

The serial measurement of the activity of the test organisms after adding a culture solution and the subsequent analysis of a mixture of culture solution and wastewater containing inhibitory substances are provided for the analyses of inhibitory substances. For this purpose, the culture solution is discharged into the reservoir in the first measuring phase and the activity of the microorganisms is analyzed after adding the culture solution ("normal activity"). After concluding the first measuring phase, the culture medium is also discharged into the reservoir in addition into the wastewater containing inhibitory substances, and the measurement is repeated. The measuring values of the second measuring phase are compared to the values of the first measuring phase. If inhibitory substances are present in the wastewater, the expected value after adding wastewater is not achieved, from which the conclusion can be drawn that there is an inhibiting effect. Nitrificants react particularly sensitively to the inhibitory substances test.

A typical trend of these BSR curves is depicted in Figure 4 and Figure 5, which were obtained based on activated sludge samples fed with model wastewater.

The values measured before the substrate addition (S) correspond to the basic oxygen consumption of the "ravenous" activated sludge. After the substrate is added, the oxygen consumption rate increases and reaches the basic rate again after a period of approx. 30 minutes (consumption phase). This value does not change during the additional "hunger phase." The surface below the curve during the consumption phase is characteristic of the wastewater load and the current activity of the microorganisms.

Phases of differently high activity can be differentiated. In particular the nitrification phase ("nitrification plateau") can be clearly identified based on this measuring curve. The influence of an inhibitory substance (dimethyl disulfide) on the breathing activity is depicted as an example in Fig. 5. In particular the nitrificants react sensitively to this inhibitory substance. The ammonia contained in the model wastewater is no longer oxidized in the same way as in the test shown in Figure 4 (no "nitrification plateau").

Claims

1. An apparatus for determining the biochemical oxygen consumption rate having a reaction vessel (1) with devices for introducing microorganisms as well as liquid substrate, which is connected via a CO₂ absorber (14) to an electrolytic oxygen generator (2) and a pressure indicator (3) and a recorder for the oxygen quantities generated in the locked section consisting of reaction vessel - CO₂ absorber - oxygen generator - pressure indicator, comprising
an oxygen measuring probe (5) in the reaction vessel (1) for determining the dissolved oxygen located in it, and a measurement and control computer (23) connected as a recorder to the measuring probe, which displays oxygen consumption rates corrected via the periodically dissolved oxygen change.
2. The apparatus of claim 1,
comprising
a measurement and control computer (23), which continuously determines and records the biochemical oxygen consumption rate (BSR) in accordance with the formula:

$$BSA = \frac{BSV(t_{x1}) - BSV(t_o)}{t_{x1} - t_o} - \frac{C_2(t_{x2}) - O_2(t_o)}{t_{x2} - t_o}$$

3. The apparatus of claim 1 or 2,

EP 0 414 182 A1

comprising

a gas circulation in the line circuit consisting of the reaction vessel (1) - CO₂ absorber (14) - pressure measuring cell (3) - electrolysis cell (2) - reaction vessel (1).

4. The apparatus of claim 3,

comprising

a hose pump (15) in the line circuit for the gas circulation.

5. The apparatus of one of the preceding claims,

comprising

a line section containing soda lime, in particular in the form of a washing bottle, as CO₂ absorber (14).

EP 0 414 182 A1

6. The apparatus of one of the preceding claims,
comprising

devices (18, 20 or 11-13) for infiltrating standard culture solution into the reaction vessel (1) for the purpose of carrying out inhibitory substance tests.

7. The apparatus of one of the preceding claims,
wherein

a speed control dependent from the oxygen deficit is provided for the stirrer (22, 22') in the reaction vessel (1).

8. A use of the apparatus of one of the preceding claims

for the control of the substrate supply in biotechnological processes in dependence upon the oxygen consumption.

9. A use of the apparatus of one of the preceding claims

for detecting inhibitory substances in wastewater purification plants of a standard wastewater mixing technology.

EP 0 414 182 A1

Legends in Fig. 4:

Zehurungsphase = Consumption phase

Hungerphase = Hunger phase

Nitrifikationsplateau = Nitrification plateau

Grund-O₂-Verbrauch = Basic O₂ consumption

Versuchsdauer = Test period

Legends in Fig. 5:

Versuchsdauer = Test period